

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

19.03.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月25日

REC'D 16 MAY 2003

WIPO

PCT

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-083222

[ST.10/C]:

[JP2002-083222]

出 願 人

Applicant(s):

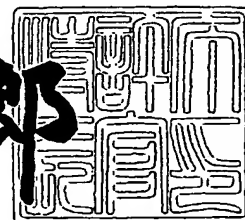
住友金属工業株式会社
住友チタニウム株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3031264

【書類名】 特許願

【整理番号】 S1X5264P

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 35/02

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

【氏名】 正木 康浩

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

【氏名】 矢尾 正

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

【氏名】 梶村 治彦

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町1番地 住友チタニウム株式会社内

【氏名】 小笠原 忠司

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町1番地 住友チタニウム株式会社内

【氏名】 渡辺 宗敏

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町1番地 住友チタニウム株式会社内

【氏名】 下崎 新二

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町1番地 住友チタニウム株式会社内

【氏名】 小田 孝治

【特許出願人】

【識別番号】 000002118
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
【氏名又は名称】 住友金属工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 397064944
【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町1番地
【氏名又は名称】 住友チタニウム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081352
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町4丁目4番2号東山ビル 広瀬
内外特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 廣瀬 章一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 00365

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708159

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化チタン系光触媒とその製造方法および用途

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属化合物を含有させた酸化チタンからなり、波長 390 nm 以上の光の照射によって光触媒活性を発現することを特徴とする、酸化チタン系光触媒。

【請求項 2】 金属化合物がハロゲン化金属および金属錯体から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 に記載の酸化チタン系光触媒。

【請求項 3】 金属化合物の金属としての含有率が、酸化チタンに対して、0.1 mass% 以上、10mass% 以下である、請求項 1 または 2 に記載の酸化チタン系光触媒。

【請求項 4】 ハロゲン化金属を含有させた酸化チタンからなり、昇温脱離スペクトルにおいて 623 K 以上にハロゲン含有物質の分子イオンまたはフラグメントイオンピークを有することを特徴とする、酸化チタン系光触媒。

【請求項 5】 金属が、Ti、V、Sn、Sb、Si、W、Nb、および Bi から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の酸化チタン系光触媒。

【請求項 6】 可視光を吸収する特性を有する、請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の酸化チタン系光触媒。

【請求項 7】 ハロゲンが塩素である請求項 2 ないし 6 のいずれかに記載の酸化チタン系光触媒。

【請求項 8】 請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の酸化チタン系光触媒が基材表面に付着していることを特徴とする機能部材。

【請求項 9】 請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の酸化チタン系光触媒を溶剤中に分散状態で含有することを特徴とする、光触媒コーティング液。

【請求項 10】 請求項 9 に記載のコーティング液を基材表面に塗布することを特徴とする、機能部材の製造方法。

【請求項 11】 酸化チタンおよび／またはその前駆体に、式： MX_n または MOX_n (M =金属、 X =ハロゲン、 n =整数) で示されるハロゲン化金属を

含む反応媒体を接触させることを特徴とする、請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の酸化チタン系光触媒の製造方法。

【請求項 1 2】 基材表面に予め酸化チタンおよび／またはその前駆体を付着させた後、基材表面にハロゲン化金属を含む反応媒体を接触させることを特徴とする、請求項 8 に記載の機能部材の製造方法。

【請求項 1 3】 反応媒体がガスであり、接触と同時に熱処理を行う、請求項 11 または 12 に記載の方法。

【請求項 1 4】 前記ハロゲン化金属が TiCl_4 , VOCl_3 , SnCl_4 , SbCl_5 , SiCl_4 , WCl_6 および BiCl_3 から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 11 ～ 13 のいずれかに記載の方法。

【請求項 1 5】 熱処理温度が 100 ～ 500 °C の範囲である、請求項 13 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、紫外線のみならず、可視光線の照射によっても光触媒作用を奏する酸化チタン系光触媒とその製造方法、ならびにこの光触媒を利用した機能部材およびコーティング液と該機能部材の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、酸化チタンが示す光触媒作用は、防臭、抗菌、防汚等さまざまな環境浄化技術に応用されている。光触媒として一般に用いられるアナターゼ型酸化チタンのバンドギャップは 3.2 eV であり、波長約 380 nm より短波長の紫外線を受けて反応が進行する。従って、光触媒活性の発現には紫外線が必要になり、設置環境、用途などが限定されるという問題点があった。

【0003】

太陽光線、室内光に多く存在する可視光線が利用できれば、反応活性は強化され、さまざまな場所での光触媒の利用が可能となる。そのため、可視光によって光触媒活性を発現する材料の開発が進められている。

【0004】

たとえば、特開平9-262482号公報には、バナジウムやクロムをイオン注入したことを特徴とする可視光活性を有するアナターゼ型 TiO_2 が開示されている。また、特開2001-205103号公報には酸化チタン結晶中に窒素を含有させることで、WO00/10706号公報には酸化チタン中に安定した欠陥を与えることで、それぞれ可視光応答性を発現可能とした酸化チタン系光触媒が報告されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、可視光応答性を付与するために酸化チタン中に存在させた金属イオンや欠陥などは、一方では電子、正孔の分離を伴う光触媒反応を失活させる起点となるため、光触媒活性の発現は再現性が悪く、その活性自体も低いといわざるを得ない。また、窒素含有型を含めて、これらの可視光応答性の光触媒の製造は、イオン注入装置やスパッタ装置などを使用するため、操作が煩雑となり、量産に向かないといった問題点がある。

【0006】

本発明の課題は、可視光線によって高い光触媒作用を安定的に発現可能な光触媒と、量産に適したその製造方法、その光触媒を利用した機能部材とこの機能部材の製造に使用できるコーティング液、ならびに該機能部材の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意検討した結果、酸化チタンにハロゲン化金属や金属錯体などの金属化合物を含有させると、波長390 nm以上の近紫外線および可視光線を受けて光触媒活性を発現するようになることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

1 側面において、本発明は、金属化合物を含有させた酸化チタンからなり、波長390 nm以上の光の照射によって光触媒活性を発現することを特徴とする、酸化チタン系光触媒である。

【0009】

別の側面において、本発明は、ハロゲン化金属を含有させた酸化チタンからなり、昇温脱離スペクトルにおいて623 K以上にハロゲン含有物質の分子イオンまたはフラグメントイオンピークを有することを特徴とする、酸化チタン系光触媒である。

【0010】

本発明の酸化チタン系光触媒における金属化合物の存在形態は、現状では明らかではないが、ハロゲン化金属や金属錯体等の金属化合物に含まれる中心金属イオンが酸化チタンと何らかの相互作用をすることによって、光触媒機能に寄与していると推定される。また、ハロゲンが錯体の配位子が酸化チタンと相互作用している可能性もある。

【0011】

ハロゲン化金属や金属錯体といった金属化合物の金属（即ち、中心金属）は、好ましくはTi、V、Sn、Sb、Si、W、Nb、およびBiから選ばれる少なくとも1種である。また、金属化合物としての含有率が酸化チタンに対して0.1～10.0mass%となる量で含有させることが好ましい。それにより、より高い可視光光触媒活性を発現するようになる。特に金属化合物がハロゲン化金属である場合には、少なくともその一部が酸化チタン表面に化学的に結合していることが好ましい。

【0012】

本発明の酸化チタン系光触媒は、酸化チタンおよび／またはその前駆体を、式： MX_n または MOX_n （ M =金属、 X =ハロゲン、 n =整数）で示されるハロゲン化金属を含む反応媒体に接触させることによって、容易にかつ再現性よく製造することができる。ハロゲン化金属は、 $TiCl_4$ 、 $VOCl_3$ 、 $SnCl_4$ 、 $SbCl_5$ 、 $SiCl_4$ 、 WCl_6 および $BiCl_3$ から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。反応媒体は好ましくはガスであり、その場合には反応媒体（反応ガス）への接触と同時に熱処理を行うことが好ましい。熱処理温度は好ましくは100～500℃であり、こうするとより高活性な酸化チタン系光触媒を製造できる。

【0013】

本発明の酸化チタン系光触媒は、粉末状、薄膜状、繊維状などさまざまな形態で利用できる。特に、この光触媒を基材表面に付着（例、薄膜状で）させて固定したものは、光触媒活性を有する機能部材として利用できる。この機能部材は、本発明の酸化チタン系光触媒を溶剤中に分散状態で含有するコーティング液を基材表面に塗布することによって、容易に製造することができる。

【0014】

別の方法として、上記機能部材は、基材表面に予め酸化チタンおよび／またはその前駆体を付着させた後、基材表面を式： MX_n または MOX_n （M、X、n は前記と同じ意味）で示されるハロゲン化金属を含む反応媒体と接触させることによって製造できる。好ましい反応媒体や反応方法は、上記と同様である。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明の酸化チタン系光触媒は、金属化合物を含有させた酸化チタンからなり、波長390 nm以上の光によって光触媒活性を発現することを特徴とする。

【0016】

波長390 nm以上の光とは、いわゆる近紫外領域（波長 300～400 nm）の光の一部（波長 390～400 nmの範囲）と、可視領域の光（波長400 nm以上）とが合わさったものであり、通常の酸化チタンの光触媒では光触媒活性を示さない光である。本発明の光触媒は 390～400 nmの狭い範囲の近紫外線だけでも機能し、また波長400 nm以上の可視光線だけでも機能する。もちろん、390 nm以下の紫外線の光も利用することができる。

【0017】

本発明の光触媒において、金属化合物は、酸化チタン粒子の内部、外部またはその両方に含有させうる。金属化合物としては、ハロゲン化金属（金属ハロゲン化物）、金属錯体などが挙げられる。特にハロゲン化金属の場合には、この化合物の少なくとも一部が酸化チタンの表面に化学反応により結合していることが好ましい。例えば、ハロゲン化金属は酸化チタン表面の水酸基と反応して、脱ハロゲン化水素を経て酸化チタン表面に結合することができる。ただし、一部のハロゲン化金属が酸化チタン表面と結合し、他は酸化チタン表面に吸着されている状

態であってもよい。

【0018】

本発明の酸化チタン系光触媒におけるハロゲン化金属の存在形態は、四塩化チタンのような MX_n (M =金属、 X =ハロゲン、 n =整数)で表される、ハロゲン化金属そのままでよい。ハロゲン化金属が酸化チタン表面に化学結合している場合、ハロゲンが部分的に脱ハロゲン化水素を受けて生成する $-O-M-X_n$ (O は酸化チタン表面由来の酸素)の形態でよく、残留するハロゲンがさらに加水分解などの反応を受けて生成する $-O-M-(L)_mX_{n'}$ (L は水酸基、アンミン (アンモニア)、アルキルアミン、アルキルホスフィン、フェニルホスフィン、アルキル、アセテート、カルボニル、ならびにピリジル、ピペリジル等の含窒素ヘテロ環化合物等の配位子、 m は整数、 n' は0または整数)でもよい。

【0019】

ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素のいずれか単独でもよく、あるいは2種以上でもよい。中でも、塩素が最も高い光触媒活性を与えるので好ましい。

【0020】

金属化合物は、例えば、金属錯体といったハロゲンを含まない化合物であってもよい。金属錯体の存在形態は、 ML_n (M =金属、 L =配位子、 n =整数)で表される金属錯体そのままで、酸化チタン表面と化学結合した $-O-M(L)_n$ といった形態でもよい。

【0021】

配位子 L については特に限定はなく、アンミン (アンモニア)、アルキルアミン、アルキルホスフィン、フェニルホスフィン、アルキル、アセテート、カルボニル、ならびにピリジル、ピペリジル等の含窒素ヘテロ環化合物等が例示される。複数の配位子 L が存在する場合、それらは同一でも異なるものでもよい。

【0022】

金属化合物は、同種または異種の複数の金属を含有する化合物、例えば、複核金属錯体であってもよい。また、2種以上の異なる金属化合物を酸化チタンに含有させることもできる。

【 0 0 2 3 】

金属化合物がハロゲン化金属と金属錯体の何れであっても、中心金属Mとしては、Ti、Si、Zr、Al、B、C、P、Mg、Sc、Cr、Zn、Hf、Fe、Sb、W、V、Sn、Bi、Mnなどが例示される。中でも、Ti、V、Sn、Sb、Si、W、Nb、およびBiから選ばれる少なくとも1種であると、高い光触媒活性が得られるので好ましい。

【 0 0 2 4 】

金属化合物の含有率は、金属として、酸化チタンに対して0.1 mass%以上、10 mass%以内とすることが好ましい。0.1 mass%未満の量では、酸化チタンに波長390 nm以上の光で発現する光触媒活性を付与することができない場合があり、10 mass%より多くなると、金属化合物の特性が強くなり、光触媒活性が低下することがある。また、酸化チタンに10mass%より高濃度に金属化合物を含有させることは、製造面で困難を伴うことが多い。この含有率のより好ましい範囲は1.0～8.0 mass%の範囲である。

【 0 0 2 5 】

本発明の酸化チタン系光触媒における酸化チタンは、無晶質でも結晶質のいずれでもよく、その両方が混合したものでもよい。結晶質の場合は、アナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型があるが、いずれでもよく、またそれらが混在したものであってもよい。最も高い活性を得るにはアナターゼ型とするのが好ましい。

【 0 0 2 6 】

酸化チタンは、例えば、還元型酸化チタン $[\text{TiO}_{(2-Y)}, 2 > Y > 0]$ といった、可視光を吸収できるものでもよい。還元型酸化チタンの場合、 Ti^{3+} もしくは Ti^{2+} が酸化チタン内に分散していてもよいし、酸化チタン表面に局在化していてもよい。還元型酸化チタンを全体として $\text{TiO}_{(2-Y)}$ として表した時に、好ましいYの値は $0.5 > Y > 0$ である。Yが0.5より大きくなると、金属化合物を含有させた状態では光触媒活性がほとんどなくなる。

【 0 0 2 7 】

本発明の光触媒は、光触媒作用を持たない物質、例えばシリカ、アルミナ、ゼオライトなどの物質上に担持してもよい。また、反応の効率向上などを目的に、

白金、ルテニウム、パラジウムなどの貴金属類などの助触媒をドーピングさせることもできる。

【0028】

光触媒の形状は、粒子状、繊維状、薄膜状などが挙げられ、用途に応じて使い分けるのが好ましい。粒子状の光触媒は、数nm程度の微粉末から数十ミクロン程度の造粒体までを包含し、その大きさ、形態などは限定されない。薄膜の場合は、基材表面に固定することが一般的であるが、その厚み等は限定されない。薄膜や繊維状など、触媒を任意の形に成形する場合は、本発明の酸化チタン系光触媒の粒子に加え、成形助材や結着剤などを添加することが望ましい。これらの添加によって、その薄膜の厚みや繊維径を増したり、また膜や繊維の強度、加工性などを上げることが可能である。

【0029】

本発明の酸化チタン系光触媒は、昇温脱離ガス分析で測定した昇温脱離スペクトル、いわゆる、TDSあるいはマススペクトルにおいて、573 K以上の温度域にハロゲンを含む物質の分子イオンまたはフラグメントイオンのピークを有するという特徴を持つ。

【0030】

昇温脱離スペクトルの測定は、試料を十分に乾燥させ、約10～6 torrまで脱気した後、試料を一定速度で赤外線照射などによって昇温させながら、試料から脱離してくるガスのスペクトルを質量分析器で測定することによって行われる。温度の測定は、同定が正確に行われるように試料表面で測定することが好ましい。分子イオンまたはフラグメントイオンは昇温脱離スペクトル中に複数のピークを有するのが普通である。その場合、ピーク温度は最も高いピークの温度とする。

【0031】

ハロゲンを含有する酸化チタンであっても、昇温脱離スペクトルにおいて観測されるハロゲン含有物質の分子イオンまたはフラグメントイオンのピークがすべて573 Kより低温側に存在する場合には、ハロゲンまたはハロゲン含有物質と酸化チタンとの相互作用が弱く、390 nm以上の光による光触媒活性はきわめて低くなるので、このような光では光触媒として実質的に機能しないであろう。昇温脱

離スペクトルにおいて少なくとも1つのピークを573 K以上の温度域に有する酸化チタンは、390 nm以上の光によってより高い光触媒活性が期待できる。このピークは、好ましくは623 K以上の温度域にある。それにより、390 nm以上の光による光触媒活性がさらに高くなる。

【0032】

昇温脱離スペクトルにおいて573 K以上に分子イオンあるいはフラグメントイオンピークを有するハロゲン化金属としては、ハロゲンが塩素の場合、塩化チタン類、チタンオキシクロライド、これらの重合体などが例示されるが、これらに限られない。ここに例示したハロゲン化金属はいずれも623 K以上にピーク温度を有する。

【0033】

本発明の酸化チタン系光触媒は、酸化チタンまたはその前駆体を、式： MX_n または MOX_n (M =金属、 X =ハロゲン、 n =整数、具体的には、 MX_n の場合は n =金属価数、 MOX_n の場合は n =金属価数-2) で示されるハロゲン化金属の化合物を反応媒体に接触させることによって、製造することができる。反応媒体はガスであっても、液体であってもよい。酸化チタンに均一に含有させるには、反応媒体がガスであることが好ましい。その場合、反応媒体であるガス（反応ガス）に接触させると同時に熱処理を行うことが好ましい。以下では、反応媒体がガスである場合、即ち、反応ガスを使用する場合を例にとって説明する。

【0034】

原料が酸化チタンである場合、その形態は非晶質でも結晶質のいずれでもよく、これらが混合したものでもよい。原料が結晶質酸化チタンを含む場合、アナターゼ型、ルチル型、あるいはそれらが混在したものであってもよい。ただし、高い光触媒活性を有する酸化チタンとするには、非晶質部分がいくらか残るアナターゼ型の酸化チタンを原料として用いることが好ましい。

【0035】

酸化チタンは、市販品でもよいし、合成品でもよい。合成する場合は、チタンアルコキシド、硫酸チタニル、硫酸チタン、四塩化チタン等のチタン化合物を原料にし、水や塩基などの存在下で加水分解させた後、必要に応じて焼成する方法

や、チタン化合物を酸素を含む雰囲気下で焼成する方法等によって調製することができる。

【 0 0 3 6 】

酸化チタンの代わりに、酸化チタンの前駆体を原料の全部または一部として用いてもよい。本発明に関して「酸化チタン前駆体」とは、前記ハロゲン化金属を含むガスと接触しながら熱処理を受けることによって、その主構造が酸化チタンに変化するものであればよい。具体的には含水酸化チタンやチタンオキシクロライド、さらには部分的に加水分解を受けたチタン化合物等があげられる。部分的な加水分解とは、あるチタン化合物がそれを完全に加水分解するのに必要な量の水と反応しておらず、部分的に水と反応する部位がまだ残っている状態を意味する。

【 0 0 3 7 】

原料の酸化チタンおよび／または酸化チタン前駆体と接触させる反応ガス中に含有させるハロゲン化金属は、式： MX_n または MOX_n で示される化合物である。式： MX_n における金属Mとしては、Ti、Si、Zr、Al、B、C、P、Mg、Cr、Zn、Hf、Fe、Sb、W、V、Sn、Bi、Mnなど、熱処理温度より低温で液体または気体のハロゲン化物を作る任意の金属でよい。式： MOX_n で示される化合物の例としては $VOCl_3$ などがある。ハロゲンXは、F、Cl、Br、Iのいずれでもよいが、前述したように、光触媒活性の面からはClが好ましい。好ましいハロゲン化金属は、 $TiCl_4$ 、 $VOCl_3$ 、 $SnCl_4$ 、 $SbCl_5$ 、 $SiCl_4$ 、 WCl_6 および $BiCl_3$ である。より好ましいハロゲン化金属は、 $TiCl_4$ 、 WCl_6 および $BiCl_3$ である。これらの1種もしくは2種以上を含む反応ガスを用いると、可視光活性の高い酸化チタン系光触媒を製造することができる。

【 0 0 3 8 】

本発明において有利に使用できる MX_n または MOX_n で示されるハロゲン化金属は、酸化チタンと接触させた状態で熱処理すると、酸化チタンの表面に結合してこれに含有されると同時に、母体の酸化チタンを還元して、これを可視光吸収型に変化させうると推測される。特に反応ガスのベースガスが水素を含有する場合に、その効果が高く、可視光活性がより高い光触媒が得られる。

【0039】

上記ハロゲン化金属を含有する反応ガスのベースガスとしては、水素およびアルゴン、窒素、ヘリウム等の不活性ガスの1種または2種以上から構成することが好ましい。前述したように、ベースガスが水素を含有すると、より高い可視光活性を持つ光触媒を得ることができるので、ベースガスの少なくとも一部を水素とすることがより好ましい。ベースガスに前記ハロゲン化金属を所定量混合して反応ガスを調製する。ハロゲン化金属が室温または加温により液体となる場合には、この液体にベースガスを通じてバブリングさせ、ハロゲン化金属を含有する反応ガスを調製することができる。

【0040】

反応ガス中のハロゲン化金属の含有量は、雰囲気温度、化合物の蒸気圧によって制限を受けるが、概ね10vol%以下とすることが好ましい。この含有量が10vol%を超えても、製造される酸化チタン系光触媒の性能に格段の差はない上、歩留まりが悪く、不経済となるからである。

【0041】

ハロゲン化金属の中でも TiCl_4 が、入手し易さ、扱い易さ、製造された光触媒が可視光に対して高活性であるといった点から最も好ましい。 TiCl_4 は常温で液体であり、蒸気圧も比較的高いため、気化しやすく、反応ガスも作りやすい。

【0042】

酸化チタンおよび／または酸化チタン前駆体は、ハロゲン化金属を含有する反応ガスに接触させて、ハロゲン化金属を含有させる。この接触と同時に、熱処理を行うことが好ましい。原料が酸化チタン前駆体である場合には、これを酸化チタンに変換するために熱処理を行う。熱処理温度は通常は50℃以上、700℃以下である。この範囲外の温度では、酸化チタンに十分な可視光応答性を付与できない。熱処理温度のより好ましい範囲は、100℃以上、500℃以下、より好ましい範囲は、200℃以上、500℃以下であり、さらに好ましくは250～350℃の範囲である。酸化チタン前駆体を使用した場合には、これを酸化チタンに変換するように熱処理温度を設定する。

【0043】

熱処理時間は、反応条件（温度、反応ガスの組成等）によっても異なるが、通常は1分以上、数時間以内である。工業的に行うには、120分以内の熱処理時間が好ましい。

【0044】

反応媒体が液体である場合には、ハロゲン化金属を溶媒に溶解させた溶液が反応媒体として一般に使用される。適当な溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼンなどの炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、DMF等が例示されるが、これらに限られない。ハロゲン化金属を含有する溶液中に酸化チタンを投入し、必要に応じて加熱すると、本発明の光触媒を得ることができる。また、液体の反応媒体から酸化チタンを取り出した後、上記と同様に熱処理を行ってもよい。

【0045】

金属化合物が金属錯体である本発明の光触媒は、上述したようにして酸化チタンにハロゲン化金属を含有させた後、化学反応によってハロゲンを所望の配位子に交換することにより製造することができる。

【0046】

本発明の酸化チタン系光触媒は、これを基材表面に付着させて固定化することによって、機能部材として利用することができる。その固定化の形態は基材の表面形状や用途などに応じて行えばよく、特に限定されないが、薄膜状、粒子状、繊維状などが例示される。

【0047】

基材の材質は特に限定されず、炭素鋼、メッキ鋼、クロメート処理鋼、琺瑯、ステンレス鋼、アルミニウム、チタン、各種合金等の金属材料、セラミック、ガラス、陶磁器、石英などの無機材料、プラスチック、樹脂、活性炭などの有機材料等のいずれでもよく、これらが組合わさった複合材料であってもよい。ただし、有機材料の基材には、光触媒の酸化力により劣化ないし分解するものがあるので、そのような場合には、光触媒を固定化する基材表面を、光触媒で分解しない材料により予め被覆しておく。

【0048】

基材の形状も特に制限されず、薄板、厚板、繊維状、網状、筒状など任意の形状でよい。そのまま製品として使用されるような複雑形状の物体、さらには既設または使用中の物体であってもよい。基材の表面は、多孔質でも、緻密質でもよい。

【0049】

上述した機能部材は、次に述べる2種類の製造方法のいずれかにより製造することができる。

第1の方法は、本発明の酸化チタン系光触媒を溶剤中に分散させたコーティング液を調製し、そのコーティング液を基材に塗布する方法である。

【0050】

コーティング液は、光触媒と溶剤に加え、必要に応じて結着剤などの添加剤も含有しうる。また、本発明以外の追加の光触媒（例、酸化チタン）の粉末を含有させてもよい。溶剤としては、これらに限られないが、エタノール、2-プロパノールなどのアルコール類、ケトン類、水などが挙げられる。結着剤としては、シリカ、アルミニウム酸化物、マグネシア、ジルコニアなどの金属酸化物ゲルや、シリコーン樹脂、フッ素樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂などの樹脂が利用できる。ただし、光触媒の酸化力により結着剤の分解が起こるときは、金属酸化物ゲルやシリコーン樹脂などの難分解性のものを用いることが望ましい。また、機能部材に強い加工性や高い強度が要求される場合には、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂などの有機樹脂を前記難分解性の結着剤に適量添加することによって、要求される特性を確保することができる。

【0051】

本発明のコーティング液の塗布法としては、スピンコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、バーコーティング、ロールコーティング、あるいはスプレー吹き付け等が例示される。塗布法は、塗布液の性状、基材の形状に合わせて決定すればよい。塗布後、必要に応じて加熱しながら塗膜を乾燥させる。乾燥温度は、コーティング液の組成（溶剤や結着剤の種類）、基材の耐熱温度などに合わせて決めればよい。

【0052】

機能部材を製造する第2の方法は、基材表面に予め酸化チタンおよび／またはその前駆体を付着させた後、基材表面を式： MX_n または MOX_n (M 、 X 、 n は前記と同じ意味) で示されるハロゲン化金属を含む反応ガスと接触させながら熱処理する方法である。

【0053】

この第2の方法において、基材表面への酸化チタンおよび／またはその前駆体の付着は、酸化チタンおよび／またはその前駆体を含有するコーティング液を調製して、すぐ上に述べたのと同様に塗布および乾燥することによって実施できる。次工程で酸化チタンおよび／またはその前駆体を反応ガスと接触させる必要があるので、チタニアゲル以外の結着剤は使用しないか、その量を少なくすることが望ましい。

【0054】

好ましい付着方法は、部分的に加水分解を受けたチタン化合物（例、チタンアルコキシドの部分加水分解物）またはチタニアゾルもしくはゲルを溶剤に溶解させた溶液型のコーティング液を調製し、これを基材表面に塗布して、乾燥後に実質的に酸化チタン前駆体のみからなる薄膜を基材表面に形成することである。別の好ましい方法として、酸化チタン（またはその不溶性前駆体）の粒子と結着剤のチタニアゲルとから調製したコーティング液を使用すれば、実質的に酸化チタンおよびその前駆体のみからなる薄膜が基材表面に形成される。

【0055】

基材表面に酸化チタンおよび／またはその前駆体を付着させる方法は、上記のコーティング法に限られるものではなく、操作が煩雑で高コストになるが、周知のCVD、PVD等の気相成膜法を利用してもよい。

【0056】

基材表面に酸化チタンおよび／またはその前駆体を付着させた後、基材表面をハロゲン化金属を含む反応ガスと接触させ、好ましくは同時に加熱して熱処理する。この熱処理は、本発明の酸化チタン系光触媒の製造方法に関して説明したのと同様に行えばよい。

【0057】

前述した本発明の酸化チタン系光触媒および機能部材は、紫外線のみならず、波長400 nm以上の可視光線だけを照射することによっても、光触媒作用を発現し、さまざまな有害物質、付着物質などの分解、除去、無害化などに優れた効果を発揮する。

【0058】

実際の使用に際しては、光触媒が分解対象となる物質と接触可能で、同時に光触媒に可視光線を照射できる環境下で使用すればよい。光源は、390 nm以上の近紫外線および／または可視光線を少なくとも含むものであれば制限はなく、たとえば、太陽光線、蛍光灯、ハロゲンランプ、ブラックライト、キセノンランプ、水銀ランプなどが利用できる。

【0059】

有害物質としては、 NO_x 、 SO_x 、フロン、アンモニア、硫化水素などの大気中に含まれるガス；アルデヒド類、アミン類、メルカプタン類、アルコール類、BTX、フェノール類等の有機化合物；トリハロメタン、トリクロロエチレン、フロン等の有機ハロゲン化合物；除草剤、殺菌剤、殺虫剤等の農薬；蛋白質やアミノ酸等の種々の生物学的酸素要求物質；界面活性剤；シアン化合物、硫黄化合物等の無機化合物；種々の重金属イオン；さらには細菌、放射菌、菌類、藻類等の微生物のうち水中に含まれるものが挙げられる。付着物質は、光触媒または機能部材の表面に直接付着するものであり、大腸菌、ブドウ球菌、緑膿菌、カビ等の菌類；油、タバコのヤニ、指紋、雨筋、泥などが例示される。

【0060】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。実施例中、ハロゲン化金属の含有量はいずれも金属としての含有量である。

【0061】

【実施例1】

酸化チタン系光触媒の合成

市販アナターゼ型酸化チタン粉末（石原産業製ST-01、部分的に非晶質）0.5 g を石英管（直径33 mm）に入れ、アルゴン置換した後、300℃まで昇温した。次

いで、反応ガスとして、四塩化チタン(TiCl_4)を1.4 vol%含有する水素ガスを石英管に流して酸化チタンに接触させながら、300℃で20分間の熱処理を行った。反応ガスの流量は2.0 L/分であった。その後、石英管内をアルゴンガスに置換しなおし、室温まで徐冷して、本発明の酸化チタン系光触媒を取り出した。

【0062】

この光触媒中において、金属化合物の四塩化チタンは、酸化チタン表面の水酸基との脱塩化水素反応により酸化チタンの表面に結合している。ハロゲン化金属として導入されたTi金属の量は、上記調製後の重量増と光触媒中のハロゲン量より算出した。この光触媒について、下記の要領で光触媒活性の測定(アセトアルデヒドの分解試験)を行った。

【0063】

光触媒活性の測定(アセトアルデヒドの分解試験)

試料(0.3 g)を40 mm 角の皿に置き、この皿を石英製の反応セルに入れ、閉鎖循環ラインに接続し(合計内体積約3.0 L)、これを20vol%含む窒素ガスでアセトアルデヒドを希釈したガス(アセトアルデヒド濃度約240 ppm)を系内に導入した。このガスを循環させながら、250 W 高圧水銀灯から、紫外線カットフィルター(東芝製L42)を通して反応セルへの光照射を行った。この光には、フィルター(東芝製L42)の特性上、波長390 nm以上から400 nmまでの近紫外線が僅かに含まれるが、ほとんど(エネルギー強度で99.9%以上)は400 nm以上の可視光であった。反応の追跡は、アセトアルデヒドが分解して生成する二酸化炭素の濃度を、循環ラインに接続した自動ガスクロマトグラフで経時的に測定することにより行った。触媒性能は、二酸化炭素の生成速度から評価した。結果を表1にまとめた。

【0064】

【比較例1】

実施例1で原料粉末として使用したのと同じ市販の酸化チタン(石原産業製ST-01)を、そのまま(未処理で)光触媒として使用し、実施例1に記載したのと同様の方法でアセトアルデヒドの分解試験を行った。結果を表1に示す。

【0065】

【実施例2】

(a) 触媒実験ハンドブック（講談社サイエンティック発行）に記載の合成法に準拠して酸化チタンを調製した。すなわち、 TiCl_4 の水溶液（Ti分濃度16.5%）200 ccを水冷し、攪拌しながらアンモニア水溶液（28%）をpHがアルカリ性になるまで滴下した。析出した固形物を濾取し、よく水洗した後、80℃で真空乾燥して、酸化チタン粉末を得た。

【0066】

得られた酸化チタンはアナターゼ型であった。この酸化チタンを、実施例1に記載したのと同様の方法により、水素中に TiCl_4 を1.4 vol%含有する反応ガスを接触させながら熱処理して、本発明の酸化チタン系光触媒を調製した。

【0067】

(b) 上記(a) で得た酸化チタン系光触媒に、さらにアルゴン雰囲気下にて300℃で20分間の熱処理を施した。このアルゴン雰囲気下での熱処理により、前記反応ガスとの熱処理によって酸化チタン中に導入されたハロゲン化金属のかなりの部分が除去された。

【0068】

上記の実施例(a) および(b) で得た酸化チタン系光触媒について、実施例1に記載したのと同様の方法で、ハロゲン化金属（金属化合物）のTi（金属）の定量とアセトアルデヒドの分解試験を行った。結果を表1に示す。

【0069】

【表1】

番 号	金属含有量 (mass%) ¹	CO ₂ 生成速度 ($\mu\text{mol/h}$)
実施例1	1.2	11.3
比較例1	0	< 0.1
実施例2 (a)	1.3	39.0
実施例2 (b)	0.156	0.7

¹ 塩化チタンとして含有

【0070】

実施例1～2と比較例1との対比からわかるように、ハロゲン化金属（四塩化

チタン) を含有させる処理を行った本発明の酸化チタン系光触媒は、390 nm以上の近紫外線および可視光線を含む光の照射によって十分な光触媒活性を示すことが確認された。一方、この処理を行っていない市販の酸化チタン(比較例1)では、390 nm以上の光の照射では実質的な光触媒活性が認められなかった。

【0071】

実施例2の(a)と(b)を比較すると、ハロゲン化金属の含有量が多いと光触媒活性が高くなることがわかる。実施例1と実施例2(a)の光触媒は、ハロゲン化金属の含有量はそれほど違わないが、光触媒活性は実施例2(a)の方が著しく高くなった。これは、酸化チタンの結晶化度、粒子径といった状態の違いによって、波長390 nm以上の光による活性発現を可能にするハロゲン化金属を含む構造・部位が違ってくるためと推測される。

【0072】

実施例2(a)および(b)で得た酸化チタン系光触媒について、下記の要領で昇温脱離スペクトル(TDS)の測定を行った。結果をそれぞれ図1および図2に示す。

【0073】

昇温脱離スペクトルの測定

昇温脱離スペクトルの測定は、高精度昇温脱離ガス分析装置(電子科学製EMD-WA1000S型)を用いて行った。試料を白金の容器に置き、10~6 torrの真空に排気した後、1℃/秒の昇温速度で試料を昇温しながら、脱離してくるガス成分を質量分析器で分析した。

【0074】

図1および図2からわかるように、反応ガスと接触させて熱処理することにより酸化チタンに1.3 mass%のハロゲン化金属を導入した実施例2(a)の光触媒(図1)と、この光触媒をアルゴンガス雰囲気ですらに熱処理してハロゲン化金属の含有量を0.156 mass%に低減させた実施例2(b)の光触媒(図2)のいずれでも、ハロゲンを含む物質の分子イオンあるいはそのフラグメントイオンとして TiCl_2 ($M/Z=118$)、 TiCl_3 ($M/Z=154$)、 TiCl_4 ($M/Z=189$)、 HCl ($M/Z=36$)などが検出され、そのうち最初の3種類のチタン塩化物のイオンはピーク温度623 K以上の温度

領域に検出された。従って、これらの光触媒はいずれも、昇温脱離スペクトルにおいて623 K 以上にハロゲン含有物質の分子イオンまたはフラグメントイオンのピークを有している。

【0075】

【実施例3】

TiCl_4 を1.4vol% 含む水素ガスに代えて、 VOCl_3 , SnCl_4 , SbCl_5 , SiCl_4 , WCl_6 , BiCl_3 , FeCl_3 または TiCl_4 を約1 vol%含む含むアルゴンガスを反応ガスとして使用したことを除いて、実施例1に記載したのと同様の方法により、本発明の酸化チタン系光触媒を調製した。これらの光触媒を用いて、実施例1と同様の要領でアセトアルデヒドの分解試験を行った。結果を表2に示す。

【0076】

【表2】

試験 No.	ハロゲン化 金属	CO_2 生成速度 ($\mu\text{mol/h}$)
1	VOCl_3	0.4
2	SnCl_4	1.1
3	SbCl_5	0.3
4	SiCl_4	0.7
5	WCl_6	2.4
6	BiCl_3	7.7
7	FeCl_3	0.1
8	ZrCl_4	0.1
9	TiCl_4	11.1

【0077】

どのハロゲン化金属を用いても、可視光による光触媒作用を示す酸化チタン系光触媒が得られることが明らかとなった。中でも、 TiCl_4 , BiCl_3 , WCl_6 などが、高い光触媒活性を与えることができた。

【0078】

【実施例4】

TiCl_4 を1.4 vol%含有する水素ガスを反応ガスとして用いる熱処理の条件（熱

処理温度および時間)を表3に示すように変更した点を除いて、実施例1に記載したのと同様の方法により、本発明の酸化チタン系光触媒を調製した。これらの光触媒を用いて、実施例1と同様の要領でアセトアルデヒドの分解試験を行った。試験結果を熱処理条件と一緒に表3に示す。

【0079】

【表3】

試験 No.	熱 処 理 条 件 (温度×時間)	CO ₂ 生成速度 (μ mol/h)
1	50℃×20分	0.1
2	100℃×20分	0.4
3	100℃×120分	0.5
4	150℃×20分	0.6
5	200℃×20分	3.5
6	250℃×20分	8.8
7	300℃×20分	11.3
8	350℃×20分	4.8
9	400℃×20分	2.5
10	500℃×5分	4.2
11	500℃×20分	0.1
12	600℃×20分	0.1

【0080】

50℃以上の温度での熱処理により、可視光による光触媒活性を示す酸化チタン系光触媒が得られたが、光触媒活性が高くなる熱処理温度は100℃から500℃の範囲であり、中でも200℃から500℃の範囲でよりよい結果が得られた。低温処理の場合は処理時間を長め、高温処理の場合は処理時間を短くすることで、より高活性の光触媒が得られた。

【0081】

【実施例5】

本例は本発明の機能部材の製造を例示する。

(a) 成膜原料としてTiCl₄を用いたCVD法により、ガラスクロス上に酸化チタンの薄膜を約100 nmの厚みで形成した。この酸化チタン薄膜を表面に形成した

ガラスクロスに対して、 TiCl_4 を1.4 vol%含有する水素ガスを反応ガスとする熱処理を施して、酸化チタンの薄膜に金属化合物、具体的には塩化チタンを含有させた。熱処理は、酸化チタン粉末の代わりに、上記ガラスクロスを用いることを除いて、実施例1に記載したのと同様に実施した。こうして、ガラスクロスの表面に本発明の酸化チタン系光触媒の薄膜を有する機能部材が得られた。

【0082】

この機能部材の試料を、実施例1に記載したのと同様の方法で、アセトアルデヒドの分解試験に供した。試料の大きさは 16 cm^2 とした。その結果、二酸化炭素の生成速度は $0.35 \mu\text{mol/h}$ であった。

【0083】

(b) 実施例1で調製した本発明の酸化チタン系光触媒粉末3質量部、従来の光触媒である酸化チタン粉末1質量部、結着剤のシリカコロイド2質量部を、アルコールと水の混合溶媒36質量部に加え、ペイントシェーカー（レッドデビル製）を用いてよく混合して、光触媒コーティング液を調製した。従来の光触媒として用いた酸化チタン粉末は、実施例1で熱処理に供した粉末と同じであった。

【0084】

予めシリコン樹脂を主成分とするプライマー層（厚み約 $1 \mu\text{m}$ ）を形成しておいた塗装鋼板の表面に、このコーティング液をバーコートで塗布し、 150°C で3分間乾燥して、基材の塗装鋼板の表面に本発明の酸化チタン系光触媒を含んだ薄膜を有する機能部材を得た。薄膜（光触媒層）の厚みは約 $1 \mu\text{m}$ であった。

【0085】

この機能部材の試料を、実施例1に記載したのと同様の方法で、アセトアルデヒドの分解試験に供した。試料の大きさは 16 cm^2 とした。その結果、二酸化炭素の生成速度は $0.25 \mu\text{mol/h}$ であった。

【0086】

【比較例2】

(a) 実施例5(a)で作製した、酸化チタン薄膜を表面に形成したガラスクロスをもそのまま（反応ガスとの熱処理を行わずに）試験材として用い、実施例5(a)と同様の条件で実施例1に記載したアセトアルデヒドの分解試験を実施した。そ

の結果、二酸化炭素の生成速度は $0.0 \mu\text{mol/h}$ であった。

【0087】

(b) 実施例 5 (b) に記載したコーティング液を、本発明の酸化チタン系光触媒粉末の代わりに、従来の酸化チタン粉末 3 質量部を使用した（この粉末の使用量は合計 4 質量部となる）点を除いて同様に調製した。こうして得られた、光触媒が普通の酸化チタン粉末だけからなるコーティング液を用いて、実施例 5 (b) と同様に、塗装鋼板の表面に酸化チタンのみからなる光触媒を含んだ薄膜を形成した。こうして得られた比較用の機能部材を試験材として、実施例 5 (b) と同様の条件で実施例 1 に記載したアセトアルデヒドの分解試験を実施した。その結果、二酸化炭素の生成速度は $0.0 \mu\text{mol/h}$ であった。

【0088】

実施例 5 と比較例 2 との対比から、実施例 5 (a) および (b) で作製した本発明の機能部材では、可視光照射によってアセトアルデヒドが分解されることがわかる。一方、従来の紫外線型光触媒を利用した比較例 2 (a) および (b) で作製した機能部材では、可視光の照射ではアルデヒドの分解は全く起こらない。

【0089】

このように、本発明の酸化チタン系光触媒は、基材表面に薄膜状で存在していても可視光により有効に機能することが確認されたので、基材表面に付着させて可視光に応答する光触媒活性を発現する機能部材として利用できることは明らかである。

【0090】

【発明の効果】

本発明の酸化チタン系光触媒および機能部材は、効率的な量産が可能であり、紫外線だけでなく可視光線の照射によっても、高い光触媒作用を示す。従来の紫外線型の酸化チタン光触媒に比べて光をより有効に利用できるのも、光触媒活性が極めて強く、強い環境浄化作用が期待できる。また、北向き、日陰部分、実質的に蛍光灯の光しか利用できない屋内など、紫外線光量が低く、従来の酸化チタン光触媒では十分な効果が得られなかった場所でも、新たに光触媒作用を利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

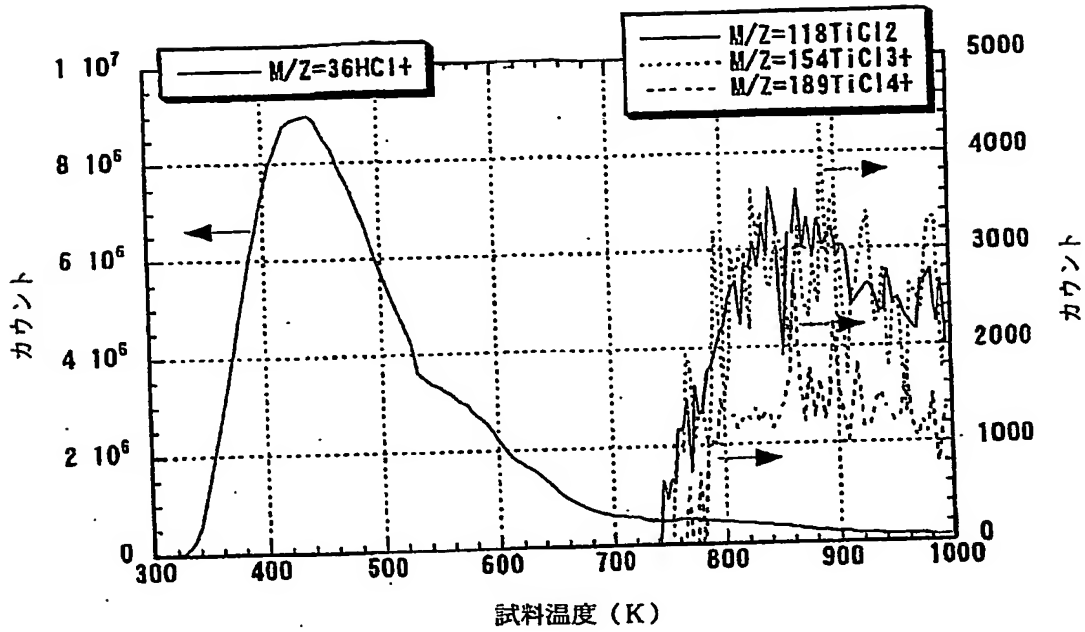
実施例 2 (a) で調製した本発明に係る酸化チタン系光触媒の昇温脱離スペクトル (TDS) である。

【図 2】

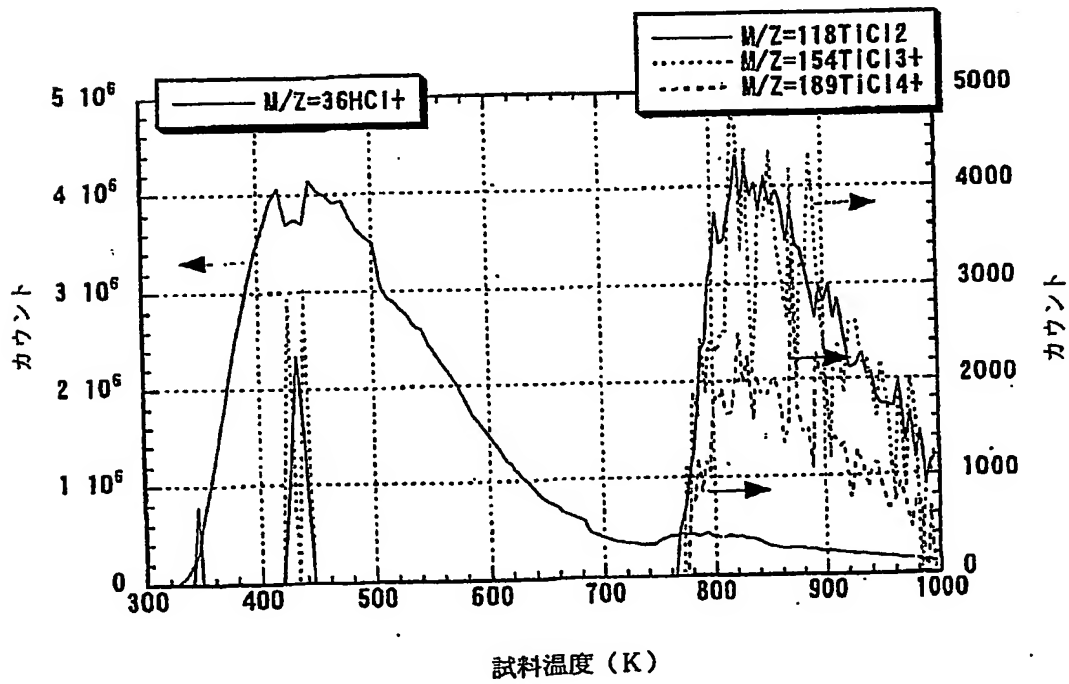
実施例 2 (b) で調製した本発明に係る別の酸化チタン系光触媒の昇温脱離スペクトル (TDS) である。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 可視光線によって高い光触媒作用を安定的に発現できる光触媒と、量産に適したその製造方法、その光触媒を利用した機能部材およびコーティング液、ならびに該機能部材の製造方法を提供する。

【解決手段】 酸化チタンおよび／またはその前駆体を、式： MX_n または MOX_n (M =金属、 X =ハロゲン、 n =整数) で示されるハロゲン化金属を含む反応ガスに接触させながら熱処理して得た、酸化チタンに対してハロゲン化金属を 0.1~10mass% 含有させた酸化チタン系光触媒は、波長 390 nm 以上の光の照射によって光触媒活性を発現する。この光触媒を含有するコーティング液を基材に塗布するか、または基材表面に酸化チタンおよび／またはその前駆体を付着させて上記の熱処理によりハロゲン化金属を導入することで、前記酸化チタン系光触媒が基材表面に固定した機能部材が得られる。

【図 1】

図 1

特 2002-083222

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-083222
受付番号	50200413697
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 3月26日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 3月25日

次頁無

【書類名】 手続補正書

【整理番号】 S1X5264P

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2002- 83222

【補正をする者】

【識別番号】 000002118

【氏名又は名称】 住友金属工業株式会社

【補正をする者】

【識別番号】 397064944

【氏名又は名称】 住友チタニウム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081352

【弁理士】

【氏名又は名称】 広瀬 章一

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

【氏名】 正木 康浩

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

【氏名】 矢尾 正

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

【氏名】 梶村 治彦

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町1番地 住友チタニウム株式会社内

【氏名】 小笠原 忠司

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町1番地 住友チタニウム株式会社内

【氏名】 渡辺 宗敏

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町1番地 住友チタニウム株式会社内

【氏名】 下崎 新二

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町1番地 住友チタニウム株式会社内

【氏名】 小田 孝治

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町1番地 住友チタニウム株式会社内

【氏名】 永岡 佐太延

【提出物件の目録】

【物件名】 宣誓書 1

【提出物件の特記事項】 追って補充する

【物件名】 理由書 1

【提出物件の特記事項】 追って補充する

【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2002-083222
受付番号 50200659187
書類名 手続補正書
担当官 清野 貴明 7650
作成日 平成14年 6月17日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 5月 8日

【補正をする者】

【識別番号】 000002118

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

【氏名又は名称】 住友金属工業株式会社

【補正をする者】

【識別番号】 397064944

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町1番地

【氏名又は名称】 住友チタニウム株式会社

申請人

【識別番号】 100081352

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町4丁目4番2号 東山ビ

ル 広瀬内外特許事務所

【氏名又は名称】 広瀬 章一

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002118]

1. 変更年月日 1990年 8月16日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友金属工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [397064944]

1. 変更年月日	2002年 1月18日
[変更理由]	名称変更
住 所	兵庫県尼崎市東浜町1番地
氏 名	住友チタニウム株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.